



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 618 390 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 94100435.0

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: F16L 9/12, B32B 27/36

22 Anmeldetag: 13.01.94

30 Priorität: 02.04.93 DE 4310884

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
05.10.94 Patentblatt 94/40

84 Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT

D-45764 Marl (DE)

72 Erfinder: Röber, Stefan, Dr.

Max-Reger-Strasse 138

D-45772 Marl (DE)

Erfinder: Jadamus, Hans, Dr.

Hervester Strasse 8

D-45768 Marl (DE)

Erfinder: Böer, Michael

Lohhäuser Strasse 2

D-45739 Oer-Erkenschwick (DE)

Erfinder: Feinauer, Roland, Dr.

Flämingstrasse 34

D-45770 Marl (DE)

Erfinder: Herrmann, Hans-Dieter

Pommernstrasse 9

D-45770 Marl (DE)

Erfinder: Ries, Hans, Dr.

Begonienstrasse 9

D-45772 Marl (DE)

54 Mehrschichtiges Kunststoffrohr.

57 Es soll ein Kunststoffrohr mit verbesserter Beständigkeit u. a. gegen methanolhaltige Kraftstoffe und verbesserten mechanischen Eigenschaften zur Verfügung gestellt werden.

Dies wird erreicht durch ein mehrschichtiges Kunststoffrohr bestehend aus

I. mindestens aus einer Außenschicht,

II. mindestens aus einer Innenschicht auf Basis einer Formmasse aus Polyvinylidenfluorid

III. aus einer zu der Innenschicht II. nach außen benachbarten Schicht auf Basis einer Formmasse aus einer Mischung aus

a. Polyamid

b. Poly(alkyl)acrylsäureester,

wobei die Schichten miteinander kraftschlüssig verbunden sind.

Mit Hilfe der Erfindung gelingt es, Kunststoffrohre mit dem gewünschten verbesserten Eigenschaftsbild zu erhalten.

EP 0 618 390 A1

Gegenstand der Erfindung ist ein mehrschichtiges Kunststoffrohr.

Kunststoffrohre aus Polyamid sind bekannt und werden für vielseitige Anwendungszwecke eingesetzt. Um ihre Aufgabe zu erfüllen, müssen die Rohre u. a. inert gegen das in ihnen fließende Medium, beständig gegen hohe und tiefe Temperaturen sowie mechanische Belastungen sein.

5 Einschichtige Rohre sind nicht immer in der Lage, die notwendigen Anforderungen zu erfüllen. Beim Transport von z. B. aliphatischen oder aromatischen Lösemitteln, Kraftstoffen o. ä. zeigen sie erhebliche Nachteile wie mangelhafte Sperrwirkung gegen das Medium, unerwünschte Dimensionsänderungen oder zu geringe mechanische Belastbarkeit.

10 Es wurde versucht, diese Nachteile durch mehrschichtige Rohre auszuräumen (DE-OSS 35 10 395; 37 15 251; 38 21 723; 40 01 125; 40 01 126). Die praktische Anwendung dieser Vorschläge hat jedoch gezeigt, daß zwar einzelne Nachteile vermieden werden können, daß aber das Gesamteigenschaftsbild immer noch nicht befriedigt.

In FR-PS 2 602 515 wird ein zweischichtiges Rohr mit einer Außenschicht aus Polyamid 11 und einer inneren Schicht aus weichgemachtem Polyvinylidenfluorid beschrieben. Untersuchungen haben jedoch 15 gezeigt, daß die Sperrwirkung gegenüber dem durchfließendem Medium nicht befriedigt.

Vor allem die Permeation von Methanol-haltigen Kraftstoffen konnte durch die obengenannten Vorschläge nur unzureichend verringert werden.

Die Reduzierung der Permeation durch Verwendung neuartiger Zwischenschichten ist insbesondere deshalb von entscheidender Bedeutung, weil die zulässigen Emissionswerte durch gesetzliche Vorschriften 20 immer weiter abgesenkt werden.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Polyamidrohr mit einer guten Sperrwirkung gegen das transportierte Medium, vor allem gegenüber Methanol-haltigen Kraftstoffen, einer zufriedenstellenden Maßhaltigkeit sowie einer befriedigenden mechanischen Belastbarkeit zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein mehrschichtiges Kunststoffrohr, das

25 I. mindestens aus einer Außenschicht,

II. mindestens aus einer Innenschicht auf Basis einer Formmasse aus Polyvinylidenfluorid

und

III. aus einer zu der Innenschicht II. nach außen benachbarten Schicht auf Basis einer Formmasse aus einer Mischung aus

30 a. Polyamid

und

b. Poly(alkyl)acrylsäureester

besteht, wobei die Schichten miteinander kraftschlüssig verbunden sind.

Für die Außenschicht sowie für die Komponente III. a. kommen in erster Linie aliphatische Homo- und 35 Copolyamide in Frage. Als Beispiel seien die 4.6-; 6.6-; 6.12-; 8.10-; 10.10-Polyamide o. ä. genannt. Bevorzugt werden 6-; 10.12-; 11-; 12- sowie 12.12-Polyamide. [Die Kennzeichnung der Polyamide entspricht internationaler Norm, wobei die erste(n) Ziffer(n) die C-Atomzahl des Ausgangsdiamins und die letzte(n) Ziffer(n) die C-Atomzahl der Dicarbonsäure angeben. Wird nur eine Zahl genannt, so bedeutet dies, daß von einer  $\alpha$ ,  $\omega$ -Aminocarbonsäure bzw. von dem davon abgeleiteten Lactam ausgegangen worden ist - H.

40 Domininghaus, **Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften**, Seite 272, VDI-Verlag (1976).]

Sofern Copolyamide verwendet werden, können diese z. B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Korksäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure als Cosäure bzw. Bis(4'-aminocyclohexyl)-methan, Trimethylhexamethylen- 45 diamin, Hexamethyldiamin o. ä. als Codiamin enthalten.

Die Herstellung dieser Polyamide ist bekannt (z. B. D. B. Jacobs, J. Zimmermann, **Polymerization**

45 **Processes**, S. 424-67; Interscience Publishers, New York (1977); DE-AS 21 52 194).

Ebenfalls geeignet als Polyamide sind gemischte aliphatische/aromatische Polykondensate wie sie z. B. in den US-PSS 2 071 250; 2 071 251; 2 130 523; 2 130 948; 2 241 322; 2 312 966; 2 512 606; 3 393 210 bzw. in Kirk-Othmer, **Encyclopedia of Chemical Technology**, 3. Aufl., Vol. 18, Wiley & Sons (1982), S. 328 und 435, beschrieben werden. Als Polyamide geeignete Polykondensate sind gleichfalls Poly- 50 (etheresteramide) bzw. Poly(etheramide). Derartige Produkte werden z. B. in DE-OSS 27 12 987, 25 23 991, 30 06 961 beschrieben.

Das Molekulargewicht (Zahlenmittel) der Polyamide liegt oberhalb von 5 000, vorzugsweise oberhalb von 10 000 - entsprechend einer relativen Viskosität ( $\eta_{rel}$ ) im Bereich von 1,9 bis 2,4.

Als Polyamide für die Komponenten I. bzw. III.a. können gleiche oder unterschiedliche Polyamidtypen 55 gewählt werden.

Bevorzugt sind Polyamide, die < 50 % Aminoendgruppen, insbesondere < 20 % Aminoendgruppen, enthalten.

Die Polyamide der Außenschicht gemäß I. bzw. der Komponente III. a. können bis zu 40 Gew.-% andere Thermoplaste enthalten, sofern diese die erfindungsgemäßen Eigenschaften nicht stören. Insbesondere seien hier Polycarbonat [H. Schnell, **Chemistry and Physics of Polycarbonates**, Interscience Publishers, New York (1981)], Acrylnitril/Styrol/Butadien- (Houben-Weyl, **Methoden der organischen Chemie**, Bd. 14/1, Georg Thieme Verlag Stuttgart, S. 393 - 406; **Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie**, 4. Auflage, Bd. 19, Verlag Chemie Weinheim (1981), S. 279 - 284), Acrylnitril/Styrol/Acrylat- (**Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie**, 4.

Auflage, Bd. 19, Verlag Chemie Weinheim (1981), S. 277 - 295), Acrylnitril/Styrol-Copolymerisate (**Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie**, 4. Auflage, Bd. 19, Verlag Chemie Weinheim (1981), S. 273 ff.) oder Polyphenylenether (DE-OSS 32 24 691 u. 32 24 692, US-PSS 3 306 874, 3 306 875 u. 4 028 341) genannt.

Sofern erforderlich können die Polyamide schlagzäh eingestellt werden. Geeignete Modifier sind z. B. Ethylen/Propylen- oder Ethylen/Propylen-/Dien-Copolymere (EP-A-295 076), Polypentenylen, Polyoctenylen oder statistische bzw. blockartig aufgebaute Copolymere aus alkenylaromatischen Verbindungen mit aliphatischen Olefinen oder Dienen (EP-A-261 748). Weiterhin seien schlagzähmachende Kautschuke genannt: Kern/Schale-Kautschuke mit einem zähelastischen Kern aus (Meth)Acrylat-, Butadien- oder Styrol- Butadien-Kautschuk mit Glas temperatures  $T_g < -10^\circ \text{C}$ , wobei der Kern vernetzt sein kann. Die Schale kann aus Styrol und/oder Methylmethacrylat und/oder weiteren ungesättigten Monomeren aufgebaut sein (DE-OSS 21 44 528, 37 28 685). Der Anteil an schlagzähmachender Komponente ist so zu wählen, daß die gewünschten Eigenschaften nicht verschlechtert werden.

Die Innenschicht II. enthält insbesondere Polyvinylidenfluorid, welches bevorzugt weichmacherfrei eingesetzt wird. Herstellung und Struktur des Polymeren sind bekannt. (Hans R. Kricheldorf, **Handbook of Polymer Synthesis**, Part A, Verlag Marcel Dekker Inc. New York - Basel - Hongkong, S. 191 f; **Kunststoff Handbuch**, 1. Auflage, Band XI, Carl Hanser Verlag München (1971), S. 403 ff).

Es können auch Copolymere auf Basis von Polyvinylidenfluorid erfindungsgemäß enthalten sein, die bis zu 40 Gew.-% andere Monomere aufweisen. Als solche zusätzlichen Monomere seien beispielhaft genannt: Trifluorethylen, Ethylen, Propen und Hexafluorpropen.

Das eingesetzte erfindungsgemäße Polyvinylidenfluorid weist in der Regel einen Melt Flow Index von  $< 17 \text{ g/10 min}$ , vorzugsweise von 2 bis 13 g/10 min (DIN 53 735) auf.

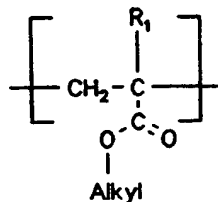
Als Komponente b. der Schicht gemäß III. werden Poly(alkyl)acrylsäureester mit 1 bis 6 C-Atomen in der Kohlenstoffkette des Alkohol- bzw. des Alkylrestes eingesetzt, wobei die Methylgruppe bevorzugt ist. Die Poly(alkyl)acrylsäureester weisen einen Melt flow-Index von 0,8 bis 30 g/10 min, vorzugsweise von 0,2 bis 15 g/10 min, auf.

Als Beispiele seien u. a. Polymethylmethacrylat, Polybutylmethacrylat genannt.

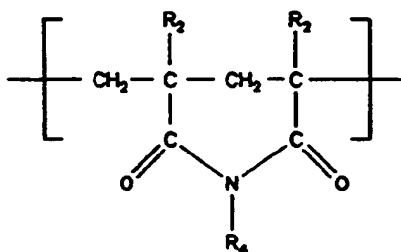
Es können aber auch Copolymere der Poly(alkyl)acrylsäureester zum Einsatz kommen. So können bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, des (Alkyl)acrylsäureesters durch andere Monomere wie z. B. (Meth)acrylsäure, Hexyl(meth)acrylat, Styrol, Maleinsäureanhydrid o. ä. ersetzt sein. Bevorzugt sind Copolymere aus Methyl(meth)acrylat mit einem Anteil von  $< 30 \text{ Gew.-%}$ , vorzugsweise von 12 bis 18 Gew.-% Styrol und von  $\leq 20 \text{ Gew.-%}$ , vorzugsweise von 8 bis 12 Gew.-% Maleinsäureanhydrid.

Desweiteren kann als Poly(alkyl)acrylsäureester ein Polymer eingesetzt werden, welches nachstehende Grundbausteine aufweist:

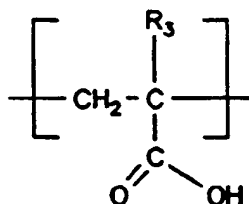
- i)  $< 100 \text{ Gew.-%}$ , vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-%



- ii)  $< 100 \text{ Gew.-%}$ , vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%



iii) < 30 Gew.-%, vorzugsweise  
1 bis 15 Gew.-%



In den genannten Formeln bedeuten  
Alkyl = Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl  
R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> = -H, -(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)  
n = 0 bis 6

wobei die Reste R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sein können. Bevorzugt sind solche Grundbausteine, in denen R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> einen Methylrest bedeuten.

Die zuletzt genannten Polymeren werden auch als Polyglutarimide bezeichnet, da es sich um Polyalkyl(meth)acrylate handelt, bei denen zwei benachbarte Carboxyl(at)gruppen zu einem cyclischen Säureimid umgesetzt worden sind. Die Imidbildung wird bevorzugt mit Ammoniak bzw. primären Aminen, wie z. B. mit Methylamin, durchgeführt. Die Produkte sowie ihre Herstellung sind bekannt (Hans R. Kricheldorf, **Handbook of Polymer Synthesis**, Part A, Verlag Marcel Dekker Inc. New York - Basel - Hongkong, S. 223 f; H. G. Elias, **Makromoleküle**, Hüthig und Wepf Verlag Basel - Heidelberg - New York; US-PSS 2 146 209, 4 246 374).

Zur Erhöhung der Kälteschlagzähigkeit können die Polyglutarimide noch entsprechende Modifier enthalten. Als Beispiel seien Kern/Schale-Polymere mit einem Polybutylacrylatkern und einer Schale aus Polymethylmethacrylat und/oder Polyglutarimid genannt. Außer den genannten Beispielen sind weitere Modifier möglich.

Die Komponenten III. a. und III. b. werden im Gewichtsverhältnis 50 bis 90 : 50 bis 10, vorzugsweise 60 bis 80 : 40 bis 20 eingesetzt.

Den Formmassen für die Schichten gemäß I. bis III. können übliche Hilfs- und Zusatzstoffe wie z. B. Flammschutzmittel, Stabilisatoren, Weichmacher, Verarbeitungshilfsmittel, Viskositätsverbesserer, Füllstoffe, hier insbesondere solche zur Verbesserung der Leitfähigkeit, Pigmente o. ä. zugefügt werden. Die Menge der genannten Mittel ist so zu dosieren, daß die gewünschten Eigenschaften nicht ernsthaft beeinflußt werden.

Die Herstellung der Formmasse für die Schicht gemäß III. erfolgt nach üblichen und bekannten Verfahren durch Schmelzemischen der Komponenten III. a. und III. b. in einem gut knetenden Mischaggregat, wie z. B. einem Doppelschneckenknetzer, bei Temperaturen, die sich nach den Schmelzpunkten der Komponenten III. a. und III. b. richten, im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C.

Die Herstellung der Formmasse für die Schicht gemäß III. kann auch direkt in einem Speiseextruder, der zur Herstellung der mehrschichtigen Rohre in der verwendeten Coextrusionsanlage oder Spritzgußanlage eingesetzt ist, erfolgen, so daß die Formmasse für die Schicht gemäß III. direkt im Anschluß an ihre Herstellung - ohne weitere Zwischenlagerung - zu einer Schicht des mehrschichtigen Rohres verarbeitet werden kann.

Die Fertigung der mehrschichtigen Rohre erfolgt in bekannter, wie z. B. weiter oben im Stand der Technik beschriebenen Weise.

In der bevorzugten Ausführungsform haben die mehrschichtigen Rohre einen dreischichtigen Aufbau: Komponente I./Komponente III./Komponente II. Darüber hinaus ist es auch möglich, neben einem 3-Schichtrohr andere Rohrtypen mit mehr als 3 Schichten herzustellen. Bevorzugt sind erfindungsgemäße mehrschichtige Rohre, bei denen die Schicht II. elektrisch leitfähig eingestellt ist. Auch ist es möglich, dadurch eine gute Leitfähigkeit zu erreichen, daß nach innen benachbart zur Schicht II. eine weitere Polyvinylidenschicht eingearbeitet ist, die eine hohe Leitfähigkeit aufweist. Eine gute elektrische Leitfähigkeit wird durch Zugabe von bis zu 15 Gew.-% von z. B. Leitfähigkeitsruß, Kohlenstoffasern o. ä. erreicht.

Es sind auch Mehrschichtrohre möglich, bei denen die Schicht gemäß I. durch die Komponente gemäß III. gebildet wird.

Bei einem mehrschichtigen Rohr mit einem Außendurchmesser von 8 mm und einer Gesamtwandstärke von 1 mm können die Schichtdicken beispielsweise von innen nach außen 0,1 mm, 0,1 mm, 0,8 mm betragen. Erfindungsgemäß sind auch andere Schichtdickenverteilungen denkbar, beispielsweise mit einer dickeren Innenschicht von z. B. 0,2 mm.

Die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Rohre weisen in hervorragendem Maße eine gute Beständigkeit sowie gute Sperrwirkung gegen Diffusion gegenüber (petro)chemischen Stoffen, Lösemitteln und Kraftstoffen auf. Ferner sind die benachbarten Schichten kraftschlüssig miteinander verbunden, so daß es z. B. bei thermischer Ausdehnung oder Biegen eines Rohres kein Abscheren der benachbarten Schichten voneinander auftritt.

Bevorzugt eingesetzt werden die erfindungsgemäßen Kunststoffrohre zum Transport (petro)chemischer Stoffe bzw. im Kraftfahrtsektor zum Durchleiten von Brems-, Kühl- und Hydraulikflüssigkeiten sowie Kraftstoff. Eine weitere Verwendung der mehrschichtigen Rohre besteht darin, daß aus ihnen Hohlkörper wie Tankbehälter oder Einfüllstutzen, insbesondere für den Kraftfahrzeugsektor, hergestellt werden.

Die genannten Parameter wurden mit Hilfe nachstehender Meßverfahren bestimmt.

**Die Bestimmung der Lösungsviskosität** (rel. Viskosität  $\eta_{rel}$ ) **der Polyamide** erfolgt unter Verwendung einer 0,5 Gew.-%igen m-Kresol-Lösung bei 25 °C gemäß DIN 53 727/ISO 307.

Zur **Bestimmung der Aminoendgruppen** wird 1 g der Polyamide in 50 ml m-Kresol bei 25 °C gelöst. Die Lösung wird mit Perchlorsäure potentiometrisch titriert.

Zur **Bestimmung der Carboxylendgruppen** in den Polyamiden wird 1 g Polykondensat in 50 ml Benzylalkohol unter Stickstoffabdeckung bei 165 °C gelöst. Die Lösezeit beträgt maximal 20 min. Die Lösung wird mit einer Lösung von KOH in Ethylenglykol (0,05 mol KOH/l) gegen Phenolphthalein bis zum Farbumschlag titriert.

**Die Bestimmung des Melt Flow-Index der Polyvinylidenfluoride** erfolgt bei 230 °C und unter einer Belastung von 5 kg (DIN 53 735).

**Die Bestimmung des Melt Flow-Index der Polyalkyl(meth)acrylate** erfolgt bei 230 °C und unter einer Belastung von 3,8 kg (DIN 53 735).

Die Prüfung der mechanischen Trennbarkeit an der Grenzfläche erfolgt mit einem Metallkeil (Schneidenwinkel: 5 Grad; Auflagegewicht: 2,5 kg), wobei versucht wird, die zu prüfende Materialgrenzschicht zu trennen. Erfolgt die Trennung an der Grenze zwischen den Komponenten, so ist die Haftung schlecht. Erfolgt die Trennung dagegen ganz oder teilweise innerhalb einer der beiden Komponenten, so liegt eine gute Anhaftung vor.

Die Bestimmung der Diffusion von Kraftstoffanteilen erfolgt an Rohren mit einem Kraftstoffgemisch (Kraftstoff M 15: 42,5 Vol.-% Isooctan, 42,5 Vol.-% Toluol und 15 Vol.-% Methanol) bei 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit. Die Proben mit der Länge von 200 mm werden mit dem Kraftstoffgemisch gefüllt und sind während der Messung mit einem gefüllten Vorratsbehälter verbunden. Die Diffusion wird als Masseverlust durch Diffusion über die Zeit (Messung alle 24 h) ermittelt. Als Maß wird der pro Fläche registrierte Masseverlust angegeben, der gemessen wird, wenn sich der Diffusionsprozeß im Gleichgewicht befindet, d. h., wenn sich der pro 24 h ermittelte Masseverlust mit der Zeit nicht mehr ändert.

Mit Buchstaben gekennzeichnete Beispiele sind nicht erfindungsgemäß. -

## Beispiele

### A. Komponente I.

**PA 1:** Polyamid 12 ( $\eta_{rel}$ : 2,1; Weichmachergehalt: 0; Aminoendgruppengehalt: 9 mmol/kg; Carboxylendgruppengehalt: 48 mmol/kg; VESTAMID® L 2140 - HÜLS AG)

**PA 2:** Polyamid 12 ( $\eta_{rel}$ : 2,1; Weichmachergehalt auf 100 Gew.-% Polyamid: 15 Gew.-% N-n-

Butylbenzolsulfonamid; Aminoendgruppengehalt: 9 mmol/kg; Carboxylendgruppengehalt: 48 mmol/kg; VESTAMID® L 2124 - HÜLS AG)

PA 3: Polyamid 6.12 ( $\eta_{rel}$ : 1,9; Weichmachergehalt: 0)

5 **B. Komponente II.**

PVDF 1: Polyvinylidenfluorid (Melt Flow Index: 13 g/10 min; DYFLOR® LE - HÜLS AG).

PVDF 2: Polyvinylidenfluorid (Melt Flow Index: 8,5 g/10 min; DYFLOR® EE - HÜLS AG).

10 PVDF 3: Polyvinylidenfluorid, bestehend aus  
a. 100 Gew.-Tl. Polyvinylidenfluorid (Melt Flow Index: 8,5 g/10 min; DYFLOR® EE - HÜLS AG)  
und  
b. 6 Gew.-Tl. handelsüblichem Leitfähigkeitsruß (Ketjenblack EG 300 - AKZO)

15 **C. Komponente III.**

Z 1: Mischung bestehend aus

20 a. 20 Gew.-Tl. Polyamid 12 ( $\eta_{rel}$ : 2,1; Weichmachergehalt: 0; Aminoendgruppengehalt: 9 mmol/kg; Carboxylendgruppengehalt: 48 mmol/kg; VESTAMID® L 2140 - HÜLS AG)  
und  
b. 80 Gew.-Tl. Polymethylmethacrylat (Melt Flow Index: 3 g/10 min; PLEXIGLAS® 8N - RÖHM GMBH),  
hergestellt im Doppelschneckenknetzer bei einer Masstemperatur von 300 °C.

25 Z 2: Mischung bestehend aus

a. 70 Gew.-Tl. Polyamid 12 ( $\eta_{rel}$ : 2,1; Weichmachergehalt: 0; Aminoendgruppengehalt: 9 mmol/kg; Carboxylendgruppengehalt: 48 mmol/kg; VESTAMID® L 2140 - HÜLS AG)  
und  
b. 30 Gew.-Tl. Copolymer auf Basis Polymethylmethacrylat (Melt Flow Index: 1,8 g/10 min) bestehend aus  
30 b.1 75 Gew.-Tl. Methylmethacrylat,  
b.2 15 Gew.-Tl. Styrol und  
b.3 10 Gew.-Tl. Maleinsäureanhydrid,  
hergestellt im Doppelschneckenknetzer mit Masstemperatur 290 °C.

35 Z 3: Mischung bestehend aus

a. 70 Gew.-Tl. Polyamid 12 ( $\eta_{rel}$ : 2,1; Weichmachergehalt: 0; Aminoendgruppengehalt: 9 mmol/kg; Carboxylendgruppengehalt: 48 mmol/kg; VESTAMID® L 2140 - HÜLS AG)  
und  
b. 30 Gew.-Tl. Copolymer bestehend aus  
40 b.1 10 Gew.-% Methacrylsäure  
und  
b.2 90 Gew.-% Polyglutarimid, hergestellt durch Imidisierung von Polymethylmethacrylat mit Methylamin, so daß 30 Gew.-% von Komponente b.2 Imideinheiten darstellen,  
hergestellt im Doppelschneckenknetzer mit Masstemperatur 280 °C.

45 Z 4: Mischung bestehend aus

a. 60 Gew.-Tl. Polyamid 12 ( $\eta_{rel}$ : 2,1; Weichmachergehalt: 0; Aminoendgruppengehalt: 9 mmol/kg; Carboxylendgruppengehalt: 48 mmol/kg; VESTAMID® L 2140 - HÜLS AG)  
und  
b. 40 Gew.-Tl. Polyglutarimid, hergestellt durch Imidisierung von Polymethylmethacrylat mit Methylamin, so daß 30 Gew.-% von Komponente b. Imideinheiten darstellen,  
50 hergestellt im Doppelschneckenknetzer mit Masstemperatur 280 °C.

Z 5: Mischung bestehend aus

a. 50 Gew.-Tl. Polyamid 12 ( $\eta_{rel}$ : 2,1; Weichmachergehalt: 0; Aminoendgruppengehalt: 9 mmol/kg; Carboxylendgruppengehalt: 48 mmol/kg; VESTAMID® L 2140 - HÜLS AG)  
und  
55 b. 50 Gew.-Tl. Copolymer bestehend aus  
b.1. 10 Gew.-% Methacrylsäure  
und

b.2. 90 Gew.-% Polyglutarimid mit 30 Gew.-% Imideinheiten, erhalten durch Imidisierung von Polymethylmethacrylat mit Methylamin hergestellt im Doppelschneckenknetzer bei einer Massetemperatur von 280 °C.

Z 6: Mischung bestehend aus:

a. 75 Gew.-Tl. einer Mischung aus

a.1. 60 Gew.-% Polyamid 12 ( $\eta_{rel}$ : 2,1; Weichmachergehalt: 0; Aminoendgruppengehalt: 9 mmol/kg; Carboxylendgruppengehalt: 48 mmol/kg; VESTAMID® L 2140 - HÜLS AG)

und

a.2. 40 Gew.-% Polyamid 10.12 ( $\eta_{rel}$ : 2,0, Weichmachergehalt: 0)

und

b. 25 Gew.-Tl. Polyglutarimid mit 30 Gew.-% Imideinheiten, erhalten durch Imidisierung von Polymethylmethacrylat mit Methylamin hergestellt im Doppelschneckenknetzer bei einer Massetemperatur von 260 °C.

#### D. Herstellung der mehrschichtigen Rohre

Die Rohre wurden auf einer Laborextrusionsanlage mit einem Fünfschichtwerkzeug (bei der Herstellung der Dreischichtrohre bleiben 2 Kanäle, bei der Herstellung des Zweischichtrohres bleiben 3 Kanäle geschlossen) hergestellt. Die Zylindertemperaturen lagen bei 230 °C (PA 1, PA 2, PA 3), 250 °C (PVDF 1, PVDF 2, PVDF 3), 260 °C (Z 2, Z 3, Z 4, Z 5) und 290 °C (Z 1). Die Schichtdicken der Dreischichtrohre betragen von Innen nach Außen: 0,18 mm; 0,07 mm; 0,75 mm. Die Schichtdicken des Zweischichtrohres betragen von Innen nach Außen: 0,18 mm; 0,82 mm.

Tabelle

Versuch	Schicht I.	Schicht III.	Schicht II.	Diffusion [g/d m <sup>2</sup> ] bei 23 °C	An der Grenzfläche mechanisch trennbar			
					nach Lagerung bei 23 °C		nach Lagerung in Kraftstoff *)	
					Schicht I./III.	Schicht II./III.	Schicht I./III.	Schicht II./III.
A	PA 1	PA 1	PA 1	30	nein	nein	nein	nein
B	PA 2	PA 2	PA 2	90	nein	nein	nein	nein
C	PA 1	PA 1	PVDF 1	1,2	nein	ja	nein	ja
D	PA 2	Z 1	PVDF 1	1,2	ja	nein	ja	nein
E	PA 2	Z 2	PA 2	92	nein	nein	nein	nein
1	PA 2	Z 2	PVDF 1	1,2	nein	nein	nein	nein
2	PA 2	Z 3	PVDF 2	1,2	nein	nein	nein	nein
3	PA 1	Z 4	PVDF 2	1,1	nein	nein	nein	nein
4	PA 3	Z 5	PVDF 3	1,4	nein	nein	nein	nein



Tabelle (Fortsetzung)

Versuch	Schicht I.	Schicht III.	Schicht II.	Diffusion [g/d m <sup>2</sup> ] bei 23 °C	An der Grenzfläche mechanisch trennbar			
					nach Lagerung bei 23 °C		nach Lagerung in Kraftstoff *)	
					Schicht I./III.	Schicht II./III.	Schicht I./III.	Schicht II./III.
5	PA 4	Z 3	PVDF 3	1,5	nein	nein	nein	nein
6	PA 1	Z 6	PVDF 2	1,1	nein	nein	nein	nein
7	-	Z 3	PVDF 2	1,6	-	nein	-	nein

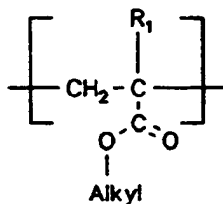
\*) Lagerung bei 23 °C während 5 Tagen in Normalkraftstoff M15

## Patentansprüche

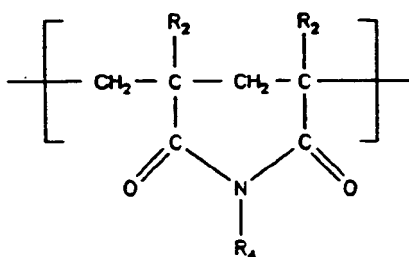
1. Mehrschichtiges Kunststoffrohr,  
dadurch gekennzeichnet, daß es  
I. mindestens aus einer Außenschicht,

II. mindestens aus einer Innenschicht auf Basis einer Formmasse aus Polyvinylidenfluorid  
und  
III. aus einer zu der Innenschicht II. nach außen benachbarten Schicht auf Basis einer Formmasse  
aus einer Mischung aus  
a. Polyamid  
und  
b. Poly(alkyl)acrylsäureester  
besteht, wobei die Schichten miteinander kraftschlüssig verbunden sind.

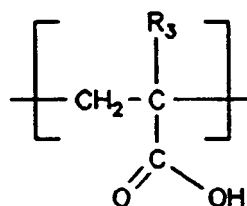
2. Mehrschichtiges Kunststoffrohr nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Schicht gemäß I. eine Formmasse auf Basis eines Polyamids darstellt.
3. Mehrschichtiges Kunststoffrohr nach den Ansprüchen 1 und 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Schicht gemäß II. ein Vinylidenfluoridcopolymeres darstellt.
4. Mehrschichtiges Kunststoffrohr nach den Ansprüchen 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Schicht gemäß III. eine Formmasse auf Basis eines Gemisches aus  
50 bis 90 Gew.-% der Komponente III. a.  
und  
10 bis 50 Gew.-% der Komponente III. b.  
darstellt.
5. Mehrschichtiges Kunststoffrohr nach den Ansprüchen 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Schicht gemäß III. eine Formmasse auf Basis eines Gemisches aus  
60 bis 80 Gew.-% der Komponente III. a.  
und  
20 bis 40 Gew.-% der Komponente III. b.  
darstellt.
6. Mehrschichtiges Kunststoffrohr nach den Ansprüchen 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Komponente III. b. ein Copolymeres aus Methylmethacrylat, Styrol und Maleinsäureanhydrid  
darstellt.
7. Mehrschichtiges Kunststoffrohr nach den Ansprüchen 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Komponente III. b. nachstehende Grundbausteine aufweist:  
i) < 100 Gew.-%



ii) < 100 Gew.-%



iii) < 30 Gew.-%



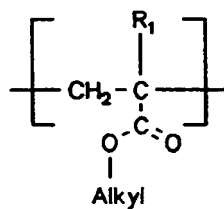
wobei Alkyl = Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl

R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> = -H, -(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)

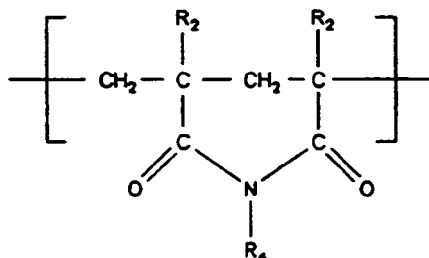
n = 0 bis 6 bedeuten

und die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

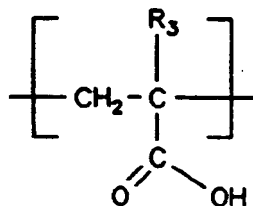
8. Mehrschichtiges Kunststoffrohr nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente III. b. nachstehende Grundbausteine aufweist:
- i) 40 bis 80 Gew.-%



ii) 10 bis 50 Gew.-%



iii) 1 bis 15 Gew.-%



wobei Alkyl = Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl

R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> = -H, -(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)

n = 0 bis 6 bedeuten

und die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

9. Mehrschichtiges Kunststoffrohr nach Anspruch 7 und 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß Alkyl sowie R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> eine Methylgruppe darstellen.

10. Mehrschichtiges Kunststoffrohr nach den Ansprüchen 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Schicht gemäß I. durch eine Komponente gemäß III. gebildet wird.

11. Verwendung des mehrschichtigen Kunststoffrohres nach den Ansprüchen 1 bis 10 für den Transport  
(petro)chemischer Stoffe.

12. Verwendung des mehrschichtigen Kunststoffrohres nach den Ansprüchen 1 bis 10 auf dem Kraftfahr-  
zeugsektor zum Durchleiten von Brems-, Kühl- und Hydraulikflüssigkeiten sowie Kraftstoff.

13. Verwendung des mehrschichtigen Kunststoffrohres nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von  
Hohlkörpern.

14. Verwendung des mehrschichtigen Kunststoffrohres nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von  
Tankeinfüllstutzen oder Kraftstofftanks im Kraftfahrzeugsektor.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 10 0435

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	EP-A-0 094 215 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) * das ganze Dokument *	1,4-9	F16L9/12 B32B27/36
P,A	WO-A-93 25835 (ITT IND.)  * Seite 10, Zeile 6 - Seite 10, Zeile 19; Ansprüche * * Seite 15, Zeile 12 - Seite 15, Zeile 17 *	1-3, 10-13	
D,A	DE-C-40 01 126 (TECHNOFORM CAPRANO + BRUNNHOFER KG) * das ganze Dokument *	1,2, 11-14	
A	US-A-3 857 754 (HIRATA ET AL.) * Ansprüche *	1,7-9	
A	EP-A-0 469 925 (W.R. GRACE & CO.) * Ansprüche *	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			F16L B32B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	29. Juni 1994		Neumann, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument  * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 150 (03.92) (P4/C03)